

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-308460

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成1年(1989)12月13日

C 09 B 62/085

Z-8217-4H

D 06 P 62/09

A-8217-4H

3/66

7433-4H 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

④ 発明の名称 反応性染料及びそれを用いる染色法

① 特 願 昭63-138286

② 出 願 昭63(1988)6月7日

⑦ 発 明 者 松 永 良 三 東京都北区志茂3-38-9

⑦ 発 明 者 小 川 栄 一 埼玉県春日部市牛島1363-9

⑦ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

④ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

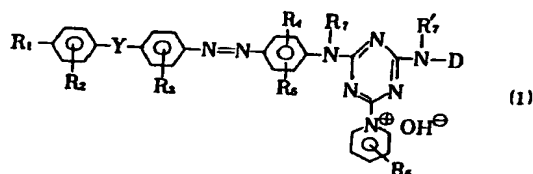
明 細 書


## 1. 発明の名称


反応性染料及びそれを用いる染色法

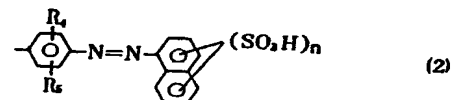
## 2. 特許請求の範囲

## 1. 遊離酸の形で式(1)



(式(1)において  $R_1, R_2$  は各々独立に  $-H$ ,  $-SO_3H$  又は  $-NO_2$  を、 $R_3$  は  $-H$  又は  $-SO_3H$  を、 $R_4, R_5$  は各々独立に  $-H$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-CH_3$ ,  $-NHCOCH_3$ ,  $-NHCONH_2$  又は  $-NH_2$  を、 $R_6$  は  $-COOH$  又は  $-CONH_2$  を、 $R_7, R_8$  は  $-H$ ,  $-CH_3$  又は  $-C_2H_5$  を、 $Y$  は  $-CH=CH-$ ,  $-NH-$  又は  $-CONH-$  を、 $D$  は  (  $m$  は 1 又は 2 を表す )、

 (  $m$  は 1, 2 又は 3 を表す ) 又は式(2)



(式(2)において  $R_4, R_5$  は前記と同じ意味を、 $n$  は 2 又は 3 をそれぞれ表す)

で表される化合物をそれぞれ表す。  
で表される反応性染料

## 2. 特許請求の範囲第1項に記載の反応性染料を用いることを特徴とするセルローズ系繊維の染色法

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は反応性染料及びそれを用いるセルローズ系繊維の染色法に関する。

従来の技術

セルローズ系繊維の染色において反応性染料は他の染料に比べ鮮明度、種々の堅牢度にすぐれているので現在大量に使用されている。例えばジクロロトリアジニル、モノクロロトリアジニル、フロクロロビリミジニル、ジクロロキ

ノキサジニル、メチルスルホニルビリミジニル、ビニルスルホニル、スルファトエチルスルホニル等の反応基を持った反応性染料を用いて酸結合剤又は熱等の作用により酸結合剤を放出する物質(例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸3ナトリウム、リン酸3カリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム)を単独又は2種以上混合して用いて染浴のpH値が10以上になるように調整し塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の中性電解質の存在下100℃以下の温度でセルロース系繊維の反応染色が行われている。一方衣料用の繊維材料としてセルロース系繊維を含有した混合繊維材料(混紡)を用いることが多くなり中でもポリエステル繊維と木綿の混紡品(以下T/C混と略す)は衣料適性、経済性にすぐれているという理由で大量に使用されるようになった。そしてT/C混は反応性染料及び分散染料を用い

て通常次のような方法で染色が行われている。

## (I) 1浴2段法

分散染料によりまずポリエステル繊維側をキャリヤー染色法、高温染色法等により染色し引き続き同一浴で反応性染料で木綿側を染色する。

又はこの逆の順で染色する。

## (II) 2浴法

まず、ポリエステル繊維側を前記のような方法で染色し、次いで別浴で木綿側を染色する。又はこの逆の順で染色する。

## (III) 1浴1段法

反応性染料と分散染料を含む染浴を調整し中性乃至酸性のpH領域で120~140℃というような染色温度でポリエステル繊維とセルロース繊維を同時に染色する。

発明が解決しようとする課題

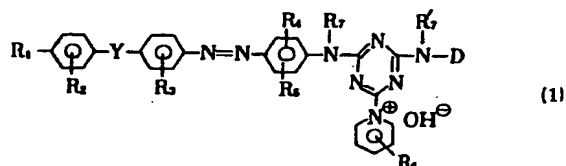
1浴1段法によるT/C混の染色は省エネルギーの観点から合理的な染色方法と考えられるが、かかる1浴1段染色法において反応性染料がセ

ルロース繊維に対して十分に染着する為には反応性染料が分散染料がポリエステル繊維に対して染着を起すための条件である120~140℃というような高温及び酸性乃至中性のpH領域においても十分安定でありかつセルロース繊維に対して高い染着性を示すということが必要である。


現在市場においては上記したような条件を満たすに十分な帯赤黄色の反応性染料を見出すことが出来ない。


課題を解決するための手段

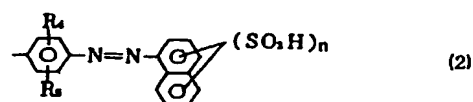
本発明者らは前記したような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果本発明に至ったものである。即ち本発明は遊離酸で式(1)



(式(1)においてR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は各々独立に-H, -SO<sub>3</sub>H

又は-NO<sub>2</sub>を、R<sub>3</sub>は-H又は-SO<sub>3</sub>Hを、R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>は各々独立に-H, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>3</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub>, -NHCONH<sub>2</sub>又は-NH<sub>2</sub>を、R<sub>6</sub>は-COOH又は-CONH<sub>2</sub>を、R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>は-H, -CH<sub>3</sub>又は-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を、Yは-CH=CH-, -NH-又は-CONH-を、Dは (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

(Rは1又は2を表す)、 (mは1, 2又は3を表す)又は式(2)



(式(2)においてR<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>は前記と同じ意味を、nは2又は3をそれぞれ表す)

で表される化合物をそれぞれ表す)

で表される反応性染料及びこれを用いるセルロース系繊維の染色法を提供する。

式(1)で表される反応性染料は染浴をpH5~9に維持する様な緩衝作用を有する薬剤を存在させるだけで、分散染料の存在下95~150℃

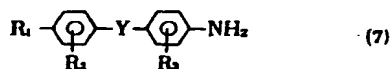
の温度でT/C混を均一に染色出来るという点で一浴一段染色法に極めて好都合な特性を有している。もちろんT/C混ばかりでなく、セルローズ系繊維のみからなる繊維材料に適用しても、カラーイーロード、均染性、再現性、ビルドアップ性等においてすぐれた効果を示す。又式(1)で表される反応性染料は水に対する溶解性にすぐれている。

本発明の式(1)で表される反応性染料は、木綿、レーヨン、麻等のセルローズ系繊維及びT/C混の染色に供した時顕著な効果が得られるが、その他ポリエステル繊維とレーヨン；木綿又はレーヨンとトリアセテート繊維、ポリアクリルニトリル繊維、ポリアミド繊維、羊毛又は絹等の混紡品の染色においても分散染料、酸性含金染料、カチオン染料等と併用して染色を行うと、すぐれた効果が得られる。

本発明を詳細に説明する。

本発明の式(1)で表される反応性染料は例えば次の様な方法によって合成される。

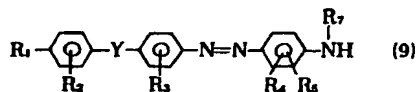
し



(式(7)中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  は前記と同じ意味を表す)  
式(8)の化合物1モルと例えば水中、pH 2~8、



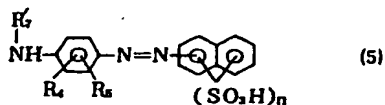
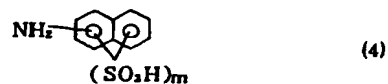
(式(8)中  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  は前記と同じ意味を表す)  
温度0~30℃で5~20時間反応させ式(9)の化合物を得る。



(式(9)中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  は前記と同じ意味を表す)

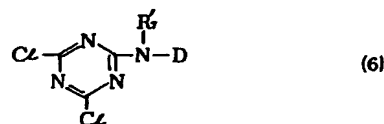
次に前記式(6)の化合物と式(9)の化合物を、例えば水中温度40~70℃ pH 3~8で2~7時間反応させ式(10)の化合物を得る

塩化ジアモール1モルと式(3)、式(4)又は式(5)

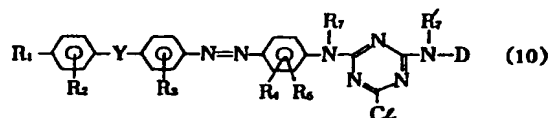


(式(3)、(4)及び(5)において  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\lambda$ ,  $m$  及び  $n$  は前記と同じ意味を表す)

で表される化合物1モルを例えば水中0~30℃ pH 2~8で1~5時間反応させ式(6)の化合物を得る。



(式(6)中、 $\text{R}_6$ ,  $\text{D}$  は前記と同じ意味を表す)  
一方式(7)で表される化合物1モルをジアゾ化

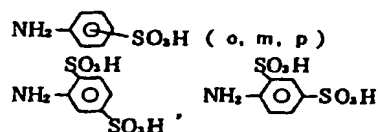


(式(10)中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{D}$  は前記と同じ意味を表す)

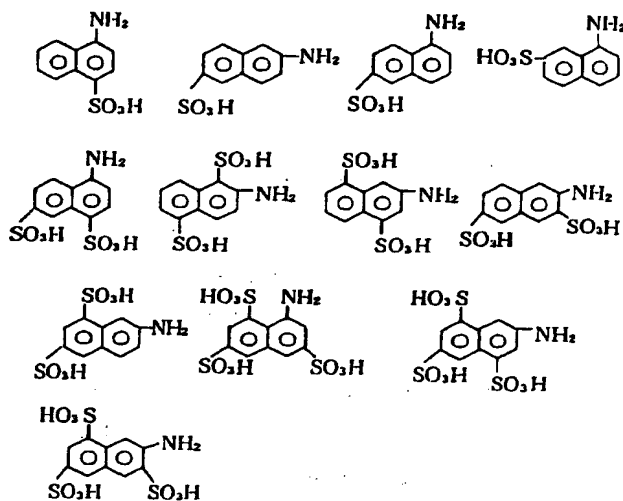
次いで式(10)の化合物1モルと  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}))_2$  又は  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2))_2$  で表される化合物1~3モルを、例えば水中80~100℃の温度で5~10時間反応させ式(11)の化合物を得る。

式(11)で表される化合物は通常Na, K, Li等のアルカリ金属塩として塩析法等によって分離される。式(11)の化合物を製造するに当って用いられる式(3)、式(4)、式(7)、式(8)及び式(5)で表される化合物の具体例としてそれぞれ次のものが挙げられる。

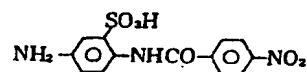
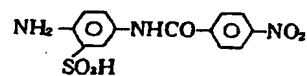
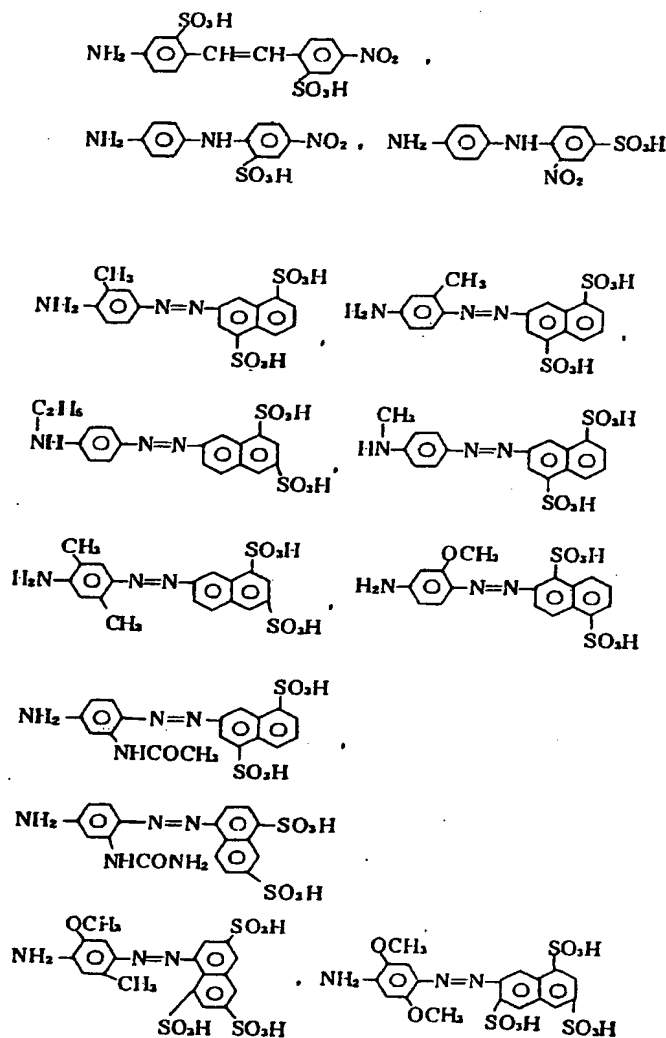
式(3)の化合物；



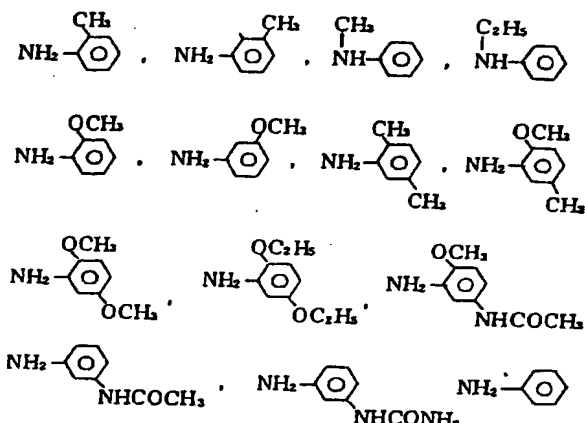
式(4)の化合物；



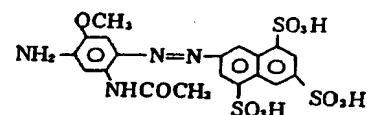
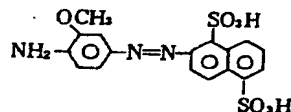
式(7)の化合物；



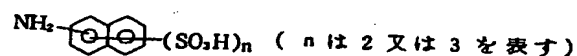
式(8)の化合物；



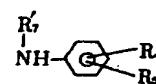
式(5)の化合物；



なお式(5)で示される化合物は例えば次式



で表される化合物をジアゾ化し次式

(上式に於て、 $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ は前記と同じ意味を表す)

の化合物にカップリングする事によって得られる。

次に本発明の式(1)で表される、反応性染料を用いるセルローズ系繊維の染色法につき説明する。

本発明の式(1)の反応性染料と分散染料を併用したT/C混の一浴一段染色は例えば次の様に行われる。

本発明の式(1)の化合物、分散染料、必要に

じて無機塩（例えば  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  等）、pH 値を 5～9 に維持する様な緩衝剤、界面活性剤（分散剤、浸透剤）還元防止剤を加えて染浴を仕立てこれに T/C 混を浸漬し 95～150℃で 20～90 分染色を行ったあと通常の方法によりソーピングを行う。

T/C 混以外の混紡品例えばセルローズ系繊維とポリアミド繊維（ナイロン、羊毛、絹等）、ポリアクリル繊維、酸改質ポリエステル繊維等との混紡品についても、本発明の反応性染料(1)と酸性染料、塩基性染料等を併用して前記同様に染色される。

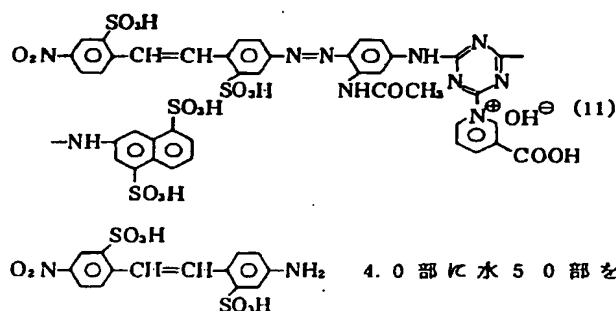
又セルローズ系繊維のみからなる繊維材料を浸染法で染色する場合には、本発明の化合物、無機塩（例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム等）等から染浴を仕立て、繊維を浸漬し、50～90℃で 10～60 分間染色した後、必要に応じ酸結合剤又は緩衝剤を添加し更に同温度で 20～60 分間染色を行う。この場合、酸結合剤を最初から染浴に加えておいて染色する

ローズ系繊維又はセルローズ系繊維含有繊維材料のうちのセルローズ系繊維に対してすぐれたカラーフィールド均染性、再現性ビルトアップの点において顕著な効果を示す。

#### 実施例

次に本発明を実施例に従い説明する。実施例中、部は重量部で又式中のスルホン酸基は遊離酸の形で表すものとする。

#### 実施例 1.



加え 75～80℃で溶解させた。これに氷を加え温度を 30℃に冷却し、塩酸 4.1 部を加えた後、亜硝酸ソーダ 0.75 部を 10 部の水に溶解したも

方法、まず、本発明の化合物のみからなる染浴で処理し、次に、酸結合剤と無機塩からなる染浴で処理して染色する方法等も採用できる。

又本発明の化合物、無機塩等から染浴を仕立て必要に応じ緩衝剤を添加して 90～150℃の温度で 10～60 分間染色することもできる。浸染法その他、通常の方法に従ってパディング染色法、擦染法による染色も行うこともできる。なお、本発明の化合物は単独で又、2 種以上混合して用いることができる。

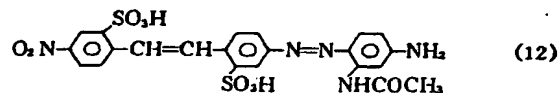
なお前記において、酸結合剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸 3 ナトリウム、リン酸 3 カリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム等が、緩衝剤としては、酢酸ナトリウム、リン酸 1 カリウムーリン酸 2 ナトリウム、リン酸 1 ナトリウムーリン酸 2 ナトリウム、マレイン酸ー硼砂等が用いられる。

本発明の反応性染料は溶解性にすぐれ、セル

のを 30 分を要して添加し、温度 30℃で 30 分間ジアゾ化をした後、スルファミン酸で過剰の NO<sub>2</sub> を消去した。

別に 1.5 部を水 50 部に溶解し、重曹

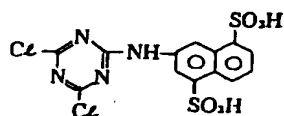
3.2 部を添加し、氷を加えて温度 15℃とした溶液に前記ジアゾ液を 15～20℃の温度を保ちつつ 30 分を要して添加し、式 (12) の化合物を含む反応液を得た。



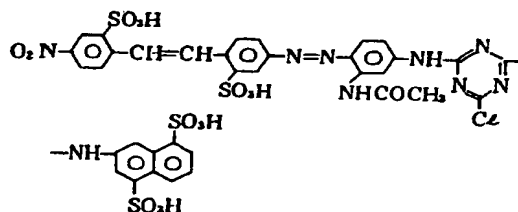
次に塩化シアモール 1.9 部を水 20 部、氷 20 部、10%リボノックス NA（ライオン油脂製、分散剤）水溶液 0.5 部からなる液に加え 30 分、攪拌

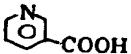
分散せしめ分散液を得た。他方 3.0 部を水 40 部に 10%ソーダ灰液で pH 6.5 で溶解せしめた溶液を上記分散液に 30 分を要して添加し直ちに 10%ソーダ灰液で pH 7.3 に中和し

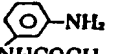
た。ひき続き pH 7.0~7.5、温度 5~10℃を保持しながら1時間反応を行い下記化合物を含む反応液を得た。

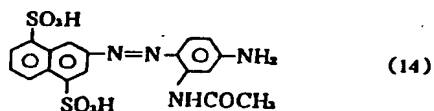


この反応液に前記式(12)の化合物を含む反応液を加え温度 55℃に昇温した。昇温後 10%塩酸で pH を 4.5 に中和した。更に pH 4.5±0.2、温度 55℃±2℃を保持しながら5時間反応させ下記化合物を含む反応液を得た。



次に  2.5部を粉体のまゝ上記反応液中に加え 95℃に昇温した。昇温中 10%苛性ソー

次に亜硝酸ソーダ 0.75部を水 5部に溶解したもの徐々に滴下し温度 15℃±2℃で1時間ジアゾ化後、スルファミン酸で過剰の  $\text{NO}_2^-$  を消去した。別に  1.5部を水 50部に溶解し、重曹 3.0部を添加し、更に水を加え温度を 5℃とした。これに前記ジアゾ液を 5~10℃の温度を保ちながら 40分を要して添加し式(14)の化合物を含む反応液を得た。



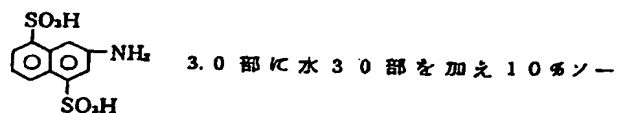
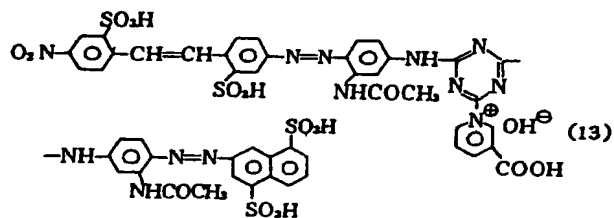
一方塩化シアモール 1.9部を水 20部、水 20部、10%リボノックス NA(ライオン油脂製、分散剤)水溶液 0.5部からなる液に加え 30分攪拌し分散液を得た。この分散液に前記式(14)の化合物を 20分で添加し直ちに 10%ソーダ灰液で pH 7.3 に中和した。pH 7.0~7.5、温度 5~10℃を保持しながら2時間反応を行い下記化合物を含む反応液を得た。

ダ液で pH 6.9 に中和した。温度 95℃±2℃を保持し 10時間反応させた。次いで同温度で反応液重量に対して 20%の塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出した結晶を分別、乾燥し、前記(11)の化合物 20部を得た。

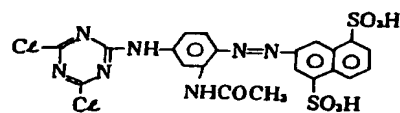
(最大吸収波長: 423 nm)

(20%ピリジン水溶液中…以下同じ)

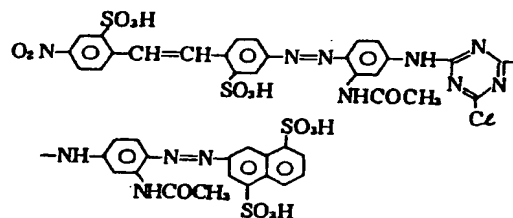
#### 実施例 2.

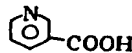


ダ灰液で pH 7.0 に中和し溶解せしめた。これに氷を加え温度 10℃に冷却し、塩酸 3.0部を徐々に滴下し結晶を析出させた。



この反応液に実施例 1 と同様にして製造した式(12)の化合物を加え、実施例 1 と同様な操作行い下記化合物を含む反応液を得た。



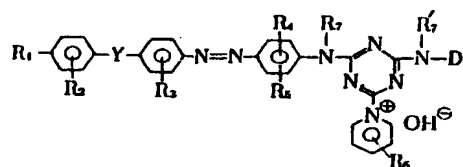
 2.5部を粉体のまゝ上記反応液中に加え実施例 1 と同様な操作を行い前記(13)の化合物 25部を得た。

(最大吸収波長: 420 nm)

#### 実施例 3~26.

実施例 1, 2 に準じた方法に依り第 1 表に示された化合物を合成し実施例 27 と同様な方法により

木綿メリヤスの染色を行い帯赤黄色の染色物を得た。







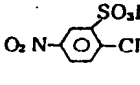



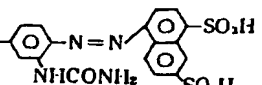
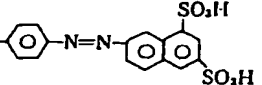

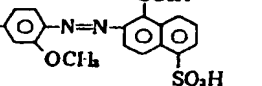

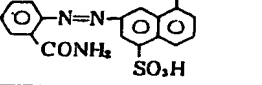

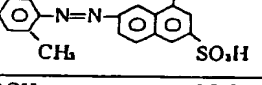
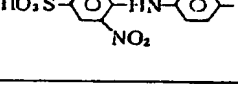

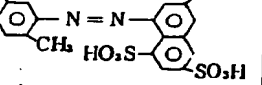
第 1 表





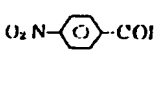



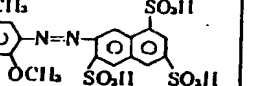
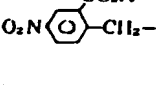

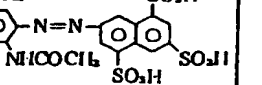
						- D	最大吸 収波長 (nm)
3			-H		-H		424
4	.	.	.	.	.		424
5	.	.	.	.	.		424
6	.	.	.	.	.		424

			$R_7$ 		$R'_7$ 	- D	最大吸 收波長
							(nm)
7			-H		-H		430
8	.		.	.	.		420
9	.		-CH <sub>3</sub>	.	.		420
10	.		-H	.	.		425
11	.		.	.	.		420
12	.		.	.	.		428

			$R_7$ 		$R'_7$ 	- D	最大吸 收波長
							(nm)
13			-H		-H		428
14	.		.	.	.		430
15			.		.		430
16	.		.		.		428
17			$C_2H_5$ 	.	.		420
18			H 		$CH_3$ 		420



	$R_1$ -  -Y- 		$R_5$		$R_7$	- D	最大吸 収波長
19	 -CH=CH- 		H		H		(nm) 425
20	.	.	.	.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		420
21	.	.	.		H		425
22	.	.	.		.		425
23	.	.	.		.		428
24		.	.		.		430

	$R_1$ -  -Y- 		$R_5$		$R_7$	- D	最大吸 収波長
25	 -COHN- 		.		H		(nm) 430
26	 -CH2-CH2- 	.	.	.	.		430

## 実施例 27.

実施例 6 で得られた目的化合物 2 部、無水芒硝 80 部、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  2 部及び  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5 部メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダ 1 部及び水 917 部からなる染浴を調製した。この時の染浴の pH 値は 7 であった。この染浴に精練漂白済みの無シルケット木綿メリヤス 50 部を入れ攪拌しながら 30 分間で 130℃迄昇温し、同温度で 30 分間染色した。染色後の pH 値は染色開始時と同様 7 であった。次いで水洗しアニオン系界面活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用いて 100℃で 10 分間ソーピングし、次いで水洗、乾燥し帯赤黄色の染色物を得た。

この染色物のカラーイールドが優れていた。

## 実施例 28.

実施例 1 で得られた式 (11) の目的化合物 1 部と下記組成

Kayacelon. Yellow E-3GL 0.025 部

Kayacelon Yellow E-13RL 0.1 部

(いずれも日本化薬製、分散染料)

分間染色した。染色後の pH 値は染色開始前と同様 7 であった。

次いで水洗しアニオン系界面活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用いて、100℃で 10 分間ソーピングし、次いで水洗、乾燥し帯赤黄色の染色物を得た。

この染色物のカラーイールドが優れていた。

## 発明の効果

カラーイールド、均染性、ビルドアップ、染色再現性、溶解性が良好でセルロース系繊維の反応性染料による通常の染色法においてはもちろん分散染料との併用下で行われる T/C 混の一浴一段染色法においてもすぐれた染色結果を与える帯赤黄色染色用の反応性染料が得られた。

の分散染料混合物、芒硝 80 部、ナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物 2 部を含み、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  からなる緩衝液で pH 7.0 に調整された全容 1000 部の染浴にポリエステル繊維/木綿 (50/50) の混紡布 (T/C 混) 50 部を繰り入れ 20 分間で 130℃まで昇温し、同温度で 60 分間染色した。水洗後アニオン系界面活性剤 2 部、ソーダ灰 2 部を含む水 1000 部中にて 100℃で 20 分間ソーピングした。次いで水洗、乾燥しポリエステル繊維側、木綿側共に均一に帯赤黄色に染色されたカラーイールドの良好な染色物を得た。

## 実施例 29.

実施例 6 で得られた目的化合物 2 部、無水芒硝 80 部、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  2 部及び  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5 部、メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダ 1 部及び水 917 部からなる染浴を調製した。この時の染浴の pH 値は 7 であった。この染浴に精練漂白済みの無シルケット木綿メリヤス 50 部を入れ攪拌しながら 30 分間で 95℃まで昇温し、同温度で 60

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**